Ueber die
Kolbe'sche Reaktion bei der Cyclopropancarbonsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Hans Reeb
aus Basel.

BASEL
Buchdruckerei H. Wüthrich & Co.
1923.

Ueber die
Kolbe'sche Reaktion bei der Cyclopropancarbonsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Hans Reeb
aus Basel.

BASEL
Buchdruckerei H. Wüthrich & Co.
1923.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 27. Februar 1923.

Prof. Dr. **A. Buxtorf,**
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0153

Einleitung.

Für die elektrochemische Oxydation der Alkalisalze organischer Fettsäuren haben *F. Fichter* und *E. Krummenacher*[1]) einige Grundsätze aufgestellt.

Sucht man diese Sätze auf die elektrochemische Oxydation der Cylopropancarbonsäure zu übertragen, so interessiert erstens die Frage, ob der Cyclopropanring, der doch durch Brom leicht gesprengt wird, dem anodischen Sauerstoff genügend Widerstand leistet, um das zur Bildung von Perkörpen nötige hohe Anodenpotential zuzulassen; zweitens, ob die Reaktion als echte *Kolbe'*sche Reaktion verläuft, mit Bildung eines synthetischen Dicyclopropans, oder als Ausweichreaktion unter Bildung des Esters; drittens, ob das Peroxyd vor der Zersetzung in Persäure übergeht, resp. ob an Stelle von Peroxyd überhaupt nur Persäure entsteht, und man also mit den Zerfallsprodukten einer Persäure zu rechnen hat.

N. J. Demianow und *M. Dojarenko*[2]) realisierten mit Tetramethylencarbonsäure die *Hofer-Moest'*sche Reaktion und behaupten am Schluss ihrer Abhandlung, dass sich andere Polymethylencarbonsäuren ähnlich verhalten. Der nähern Untersuchung dieses Verhaltens bei der Cylopropancarbonsäure sei die vorliegende Arbeit gewidmet.

---

[1]) Helv. 1. 146 (1918).
[2]) B. 40. 2594 (1907).

I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Die Cyclopropancarbonsäure stellte ich zuerst nach den Angaben von *Fittig* und *Röder*[1]) dar, das heisst nach der etwas modifizierten *Perkin'*schen Methode aus Aethylenbromid und Natriummalonester. Die Ausbeuten an Cyclopropan - 1,1 - dicarbonsäureester sind am besten, wenn man in kleinen Gefässen arbeitet. (nicht über 250 cm^3). Der Ester der Cyclopropan - 1,1 - dicarbonsäure wird mit Bariumhydroxyd verseift, das Bariumsalz abgenutscht, in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure das Barium - ion gefällt. Nach dem Filtrieren wurde mit überschüssiger konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure versetzt und in einem automatischen Extraktionsapparat mit Aether behandelt. Die 1,1 - Cyclopropandicarbonsäure ist in Wasser viel leichter löslich, als Malonsäure, welche sich immer als Verunreinigung vorfindet; darum ist ein sehr gründliches Extrahieren notwendig, weil anfänglich fast nur Malonsäure in den Aether geht. Die beiden Säuren wurden nach *Röder* mit Chloroform getrennt und schliesslich unter Beachtung der von *Rupe*[2]) angegebenen Vorsichtsmassregeln, die Cyclopropan - 1,1 - dicarbonsäure trocken destilliert. Die so gewonnene Cyclopropancarbonsäure wird durch Lösen in Soda und Ausäthern vom beigemischten Butyrolacton befreit und endlich durch Wiederansäuern rein erhalten.

Später habe ich diese umständliche und langwierige Methode zu Gunsten einer viel einfacheren verlassen. Aus Trimethylenclorobromid wird zunächst nach *Henry* γ - Chlorbutyronitril dargestellt[3]). Dieses geht beim Destillieren über Kaliumhydroxyd in das Nitril der Cyclopropancarbonsäure über[4]). Es ist klar, dass die Gegenwart von Wasser absolut vermieden werden muss, wenn dass Nitril nicht zu Chlorbuttersäure verseift werden soll, was den

[1]) A. 227. 24 (1885).
[2]) A. 327. 182 (1902).
[3]) Ber. 23. 1771 (1890).
[4]) Bruylants, R. 28. 184 (1909).

Ringschluss vereiteln würde. Bei der Neutralisation der abgespaltenen Salzäure durch das Kaliumhydroxyd ensteht aber Wasser. Daraus ergeben sich für das praktische Gelingen des Ringschlusses folgende Richtlinien: Das Kaliumhydroxyd muss natürlich ganz trocken und im Überschuss vorhanden sein, und der schädliche Einfluss des bei der Reaktion entstehenden Wassers muss durch möglichst schnellen Verlauf der Destillation vermieden werden. In einem auf ca. 150° erhitzten Trockenschrank werden eine Reibschale samt Pistill, sowie ein Kolben aus Jenaer Glas bis zur Verwendung aufbewahrt. Nun wird mindestens das Doppelte der berechneten Menge Kaliumhydroxyd abgewogen und in der heissen Reibschale pulverisiert; das geht sehr rasch, weil in der heissen Schale das lästige Wasseranziehen nicht stattfindet. Das gepulverte Hydroxyd wird nun im Trockenschrank nochmals erwärmt. Dann gibt man es schnell in den heissen Kolben und setzt das Chlorbutyronitril auf einmal zu. Man verschliesst den Kolben rasch durch einen Fraktionieraufsatz, dessen Kugeln mit Hydroxydstücken beschickt sind und an den sich ein guter Kühler anschliesst. Die Reaktion setzt schnell von selbst ein, wenn nur das Hydroxyd und der Kolben warm genug sind, und ist innert ein bis zwei Minuten schon vollendet. Allerdings entweicht beim Destillieren Ammoniak, aber dieses rührt fast ausschliesslich von der Verseifung eines Teiles des schon gebildeten Cyclopropancarbonsäurenitriles her,[1]) sodass durch kurzes Aufkochen des alkalischen Rückstandes mit wenig Wasser und nachfolgendes Ansäuern eine kleine Menge Säure gewonnen werden kann. Das überdestillierte Nitril wurde genau nach den Angaben von *Bruylants* verseift, ohne es vorher zu destillieren. Die rohe Cyclopropancarbonsäure wurde vor der weiteren Verwendung durch zweimaliges Fraktionieren gereinigt. Sie siedete bei 182°-184°.

Darstellung des Kaliumsalzes.

Als Material für die Elektrolysen kommt das Kaliumsalz in Betracht. Ich stellte es dar, indem ich eine kaltgesättigte Pottaschelösung zu der Cyclopropancarbonsäure fliessen liess. Beim Neutralpunkt erhält man einen Kristallbrei von dünnen Blättchen des Kaliumsalzes. Diese wurden aber zwecks genauer Neutralisation

[1]) Bruylants, R. 28. 184 (1909)

wieder gelöst und durch Stehenlassen im Vacuumexsikkator aufs neue gewonnen. Wird die Lösung erwärmt, so verflüchtigt sich etwas Säure, infolge von Hydrolyse. Bei längerem Trocknen verwittert das Kaliumsalz, indem es sein Kristallwasser verliert. An der Luft zerfliesst es.

Analyse:

I. 0,2465 gr. nur an der Luft getrocknete Substanz verloren bei 175° 0,1000 gr. Wasser und die zurückgebliebenen 0,1465 gr. entwässertes Salz gaben 0,1022 gr. K_2SO_4.

II. 0,2888 gr. bei 75° getrocknete Substanz (aus 0,2963 gr. lufttrockener) verloren bei 150° 0,1133 gr. Wasser.

III. 0,1535 gr. bei 175° entwässertes Salz gaben 0,1075 gr. K_2SO_4

$C_4H_5O_2K + 4^1/_2\ H_2O$ H_2O Ber. 39,50 %

Gef. I. 40,57 % II. 39,53 %

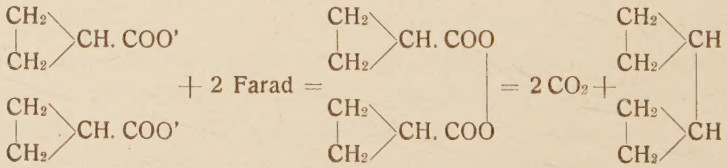
$C_4H_5O_2K$ K Ber. 31,49 %

Gef. I. 31,31 % III. 21,43 %

II. Elektrolysen des Cyclopropancarbonsauren Kaliums.

Die elektrochemische Oxydation der Cyclopropancarbonsäure kann sich nach folgenden Gleichungen vollziehen:

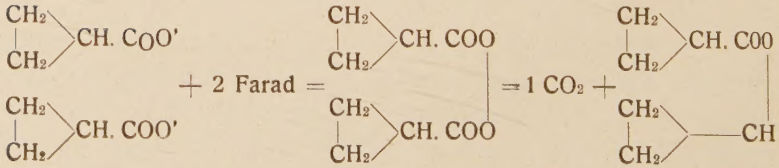
I a.



· pro 1 Farad 1 CO_2 = 44,005 gr.

Echte Kolbe'sche Reaktion.

I b.



· pro 1 Farad $^1/_2$ CO_2 = 22,0025 gr.

Ausweichende Kolbe'sche Reaktion.

II. $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH.\ COO' + OH' + 2\ Farad = \begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH.\ COOOH = 1\ CO_2 +$

$\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!CHOH$ pro 1 Farad $^1/_2\ CO_2 = 22{,}0025$ gr.

Hofer-Moest'sche Reaktion.

III. $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH.\ COO' + 8\,^1/_2\,O + 17\ Farad = 4\,CO_2 + 2\,^1/_2\,H_2O$

pro 1 Farad $^4/_{17}\ CO_2 = 10{,}354$ gr.

Oxydativer Abbau.

Um den Verlauf der Reaktion kennen zu lernen, muss daher das während der Elektrolyse gebildete Kohlendioxyd gemessen werden. Alle Elektrolysen wurden mit der nachfolgend beschriebenen Apparatur durchgeführt.

Auf einem ziemlich weiten, dickwandigen Reagensglas mit seitlichem Ansatz sitzt ein Gummistopfen mit 4 Bohrungen. Durch die erste führt das Rohr eines Tropftrichters bis auf den Boden des Gefässes. Die zweite nimmt den Stiel des Kathodenblechs aus Platin auf. Durch die beiden letzten Bohrungen endlich führen zwei Glasröhrchen, an welche die Anode, ein U- förmiges Platinrohr von 1,75 mm äusserem Durchmesser und 7,50 mm Schenkellänge, gekittet wird. Die eine dieser Glasröhren, ist oben ⊢ artig verzweigt; der wagrechte Arm dient zur Zuführung des Kühlwassers zur Anode, während durch den senkrechten ein dünner Kupferdraht gesteckt ist, der leicht spiralig gedreht in die Anodenröhre hinabreicht, und so die Stromzuführung vermittelt. Die bei der Elektrolyse entstehenden Gase gelangen aus dem seitlichen Ansatzrohr der Saugvorlage durch ein Chlorcalciumrohr in einen *Liebig'*schen Kohlendioxydapparat, welcher nach aussen durch ein Chlorcalciumrohr geschützt ist. Bei den Elektrolysen wurde nun so verfahren, dass nach Ausschalten des Stromes, während 10 Minuten durch den Tropftrichter kohlendioxydfreie Luft gesaugt wurde, um alles Kohlendioxyd in den Absorptionsapparat zu treiben, worauf dessen Gewichtszunahme bestimmt wurde. Dann wurde mit dem gleichen Elektrolyten weiter gearbeitet. Die Strommenge wurde mit einem Kupfercoulombmeter gemessen. Bei allen Elektrolysen betrug die angelegte Batteriespannung 12 Volt. Elektrolyt: 0,5 gr. $C_4H_5O_2K$ + $4\,^1/_2$ Aq. in 5 cm^3 Wasser.

Anode: Platin U-rohr, Benetzte Oberfläche 2,9 cm^3.
Kathode: Platinblech „ 3,4 cm^3.

Versuch 1. Ohne Kühlung. Stromstärke J = 0.3 Amp.. Sie steigt infolge der Erwärmung auf 0,5 Amp., wo sie bis zum Schluss gehalten wird. Temperatur 60°. Nach zehn Minuten ist der ganze Elektrolyt gelb gefärbt und an seiner Oberfläche schwimmt ein wenig getrübtes Oel von ganz typischem, esterartigem Geruch. Nachfolgende Tabelle gibt Aufschluss über den Verlauf der Elektrolyse.

Dauer in Min. ca.	Coulombmeter gr. Cu	Amp. Min.	gr. CO_2	gr. CO_2 pro 1 Farad
15	0,2220	11,23	0,1185	16,97
15	0,1878	9,5	0,0347	5,87
30	0,3763	19,0	0,0510	4,31

Die Zahl 16,97 besagt, dass sich die Elektrolyse in der ersten Viertelstunde wenigstes teilweise nach Gleichung I b oder II vollzieht (Bildung von $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.OH$ resp. Ester), während die folgenden auf vollständige Zersetzung hindeuten. Die schnelle Abnahme in der zweiten Viertelstunde kann aber auch davon herkommen, dass die Kohlensäure durch das entstehende Alkali, welches sich durch starke Reaktion auf Lackmus zu erkennen gibt, gebunden wird. In letzter Linie ist für die Abnahme der Kohlendioxydausbeuten natürlich auch die Konzentrationsverminderung des Elektrolyten verantwortlich zu machen. Um zuverlässige Resultate zu erhalten, muss daher in saurer Lösung gearbeit werden.

Die folgende Elektrolyse wurde unter Zusatz von freier Trimethylencarbonsäure gemacht, und zwar wurde soviel davon zugesetzt, dass dieselbe genügen musste, um bei vollständiger Oxydation alles entstehende Alkali zu binden.

Versuch 2. 0,5 gr. Kaliumsalz in 5 cm^3 Wasser + 1 Aequivalent freie Säure 0,3425 gr. J = 0,3 Amp.. Die Anode wird mit Leitungswasser gekühlt; äusserliche Kühlung durch kaltes Wasser.

Dauer in Min. ca.	Coulombmeter gr. Cu	Amp. Min.	gr. CO_2 gef.	gr. CO_2 pro 1 Farad
15	0,1185	5,99	0,0537	14,41
30	0,2733	13,83	0,0742	8,63
30	0,2444	12,37	0,0392	5,10
60	0,4312	21,82	0,0715	5,27

Der Elektrolyt blieb farblos. Die abgeschiedene Ölmenge ist grösser als beim vorhergehenden Versuch, nimmt aber in der letzten Stunde kaum mehr zu. Der Elektrolyt wurde auf seine Reaktion gegen Lackmus geprüft. Diese wurde alkalisch gefunden. Trotzdem die Oxydation lange nicht bis zur Hälfte des angewandten Salzes fortgeschritten war, so war die freie Säure jetzt schon aufgebraucht.

Es erhebt sich nun folgende Frage: Ist es für den günstigen Verlauf (im Sinne der Bildung von Alkohol oder Ester) der Oxydation wesentlich, dass der Elektrolyt überhaupt sauer reagiert, oder ist das Wasserstoff - ion Nebensache, dagegen die spezielle Gegenwart von freier Cyclopropancarbonsäure nötig? Die Antwort auf diese Frage liefern die beiden folgenden Serien von Elektrolysen.

Versuch 3. Elektrolyt und Kühlung wie bei 2, jedoch ohne Cyclopropancarbonsäure. Nach jedem Elektrolysenabschnitt wird der Elektrolyt mit verdünnter Schwefelsäure (2 - n.) angesäuert und dann während einer halben Stunde Luft durchgesaugt, um alles Kohlendioxyd auszutreiben.

	Dauer in Min. ca.	Coulombmeter gr. Cu	Amp. Min.	gr. CO_2	gr. CO_2 pro 1 Farad
a)	15	0,1997	10,11	0,0928	14,78
b)	30	0,3152	15,95	0,0282	2,85 ?
c)	60	0,5125	25,93	0,0741	4,60

Die Ölabscheidung bleibt sehr klein.

Versuch 4. 0,5 gr. $C_4H_5O_2K + 4^1/_2$ Aq in 5 cm^3 Wasser + 0,3425 gr. freie Säure. Eiskühlung.

	Dauer in Min. ca.	Coulombmeter gr. Cu	Amp. Min.	gr. CO_2	gr. CO_2 pro 1 Farad
a)	15	0,1683	8,52	0,0967	*18,27*
b)	30	0,2534	12,82	0,1147	14,39
c)	60	0,4678	23,67	0,1583	10,76

Nach b. war der Elektrolyt nicht mehr sauer, und es wurde eine neue Portion von ca. 0,34 gr. Säure zugesetzt. Zum Schluss war die Lösung wiederum alkalisch und die Ölabscheidung sehr reichlich.

Nun liegt der Einwand nahe, dass bei Versuch 3 die Schwefelsäure eine schädliche Rolle spielen könnte. Deshalb wurde bei

dem folgenden Versuch die Schwefelsäure erst unmittelbar vor der letzten Kohlendioxydwägung zugesetzt, sodass sie also bei der Elektrolyse keine Rolle mehr spielen konnte. Ausserdem wurde mit Eis gekühlt um alle Bedingungen gleich zu stellen wie bei Versuch No. 4.

Versuch 5. 0,5 gr. Kaliumsalz in 5 cm^3 Wasser; J = 0,3 Amp.

Dauer in Min. ca.	Coulombmeter gr. Cu	Amp. Min.	gr. CO_2 gef.	gr. CO_2 pro 1 Farad
15	0,1509	7,64	0,0182	5,94
30	0,3906	19,77	0,0395	3,22
60	0,3917	19,82	0,1337	10,85

Vergleichende Gegenüberstellung der Versuche 3, 4 und 5.

	Dauer in Min.	Total gr. Cu	Amp. Min.	Total gr. CO_2	gr. CO_2 pro 1 Farad
3.	105	1,0274	51,99	0,1951	6,04
4.	105	0,8895	45,01	0,3697	13,84
5.	105	0,9332	47,23	0,2014	6,86

Es liegt nach diesen Ergebnissen auf der Hand, dass speziell die freie Cyclopropancarbonsäure für einen günstigen Verlauf der Elektrolyse von Bedeutung ist; in welchem Zusammenhang, lässt sich aus den Kohlendioxydmessungen ableiten: Die Zahl 18,27 gr. Kohlendioxyd pro Farad (Versuch 4 a) nähert sich sehr dem theoretischem Wert 22,0 für die *Hofer-Moest*'sche Reaktion (Gleichung II). Man könnte auch annehmen, dass die Elektrolyse die ausweichende *Kolbe*'sche Reaktion gibt (Gleichung I b), welche die gleiche Kohlendioxydzahl verlangt, jedoch wäre damit das Verschwinden der freien zugesetzten Säure nicht erklärt. Nimmt man aber an, dass nach II der Alkohol $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.OH$ entsteht, so ist die Möglichkeit ins Auge zu fassen, dass derselbe durch die vorhandene freie Säure verestert wird, deshalb wird die letztere gerade doppelt so schnell verbraucht, als es durch die Alkalibildung allein der Fall wäre; man sieht dies aus folgenden Gleichungen, welche von Jonen absehen, und die Reaktion als eine rein chemische sehr energische Oxydation auffassen:

IV. $C_3H_5.COOK + O + H_2O = C_3H_5.COOOH + KOH$

V. $C_3H_5.COOH + KOH = C_3H_5.COOK + H_2O$

VI. $C_3H_5.COOOH = C_3H_5.OH + CO_2$

VII. $C_3H_5.OH \mid C_3H_5.COOH \quad C_3H_5.COO.C_3H_5 \mid H_2O$

Das Endprodukt wäre demnach der Ester der Cyclopropancarbonsäure mit dem Cyclopropanol. Die Esterbildung auf diese Weise zu erklären, scheint zunächst etwas gesucht. Dass sie so verläuft, lässt sich nur feststellen, wenn man ein Gemisch von Cyclopropanpersäure mit Cyclopropansäure zersetzt. Ferner darf man nicht ausser Acht lassen, dass eine arbeitende Platinanode eine starke wasserabspaltende Wirkung ausübt, muss man doch bei der *Kolbe'*schen Reaktion die intermediäre Bildung eines Anhydrids annehmen. Wenn sich die Esterbildung nach I b vollzöge, so müsste bei den Elektrolysen ohne Zusatz freier Cyclopropancarbonsäure gleich viel Oel abgeschieden werden, als bei den Versuchen mit freier Säure. Dies ist aber augenscheinlich nicht der Fall. Für die sehr viel spärlichere Oelbildung lassen sich zwei Gründe anführen. 1. Es entsteht überhaupt nur nach II Alkohol. Derselbe ist aber nicht beständig und wird sofort weiteroxydiert. 2. Ein Teil des Alkohols wird durch die Säure verestert, welche in unmittelbarer Umgebung der Anode selbstverständlich entsteht. Darum die kleine Esterabscheidung auch ohne Zusatz freier Säure.

Aufarbeitung der Elektrolysen.

Nach jeder Elektrolyse wurde das abgeschiedene Oel in Äther aufgenommen. In der Meinung, dass sich in dem übriggebliebenen Elektrolyten noch der enstandene Alkohol gelöst vorfinden könnte, wurde nun mit Pottasche gesättigt und erschöpfend ausgeäthert. Darauf wurde wieder stark sauer gemacht, um die nicht oxydierte Cyclopropancarbonsäure zurück zu gewinnen.

Die nach und nach gesammelten Ätherauszüge des Oeles wurden vereinigt und, um etwa darin gelöste Säure herauszuschaffen, mit Kaliumcarbonatlösung durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen des Auszuges, wurde der Äther abdestilliert, und der nun verbleibende Rückstand der Vacuumdestillation unterworfen.

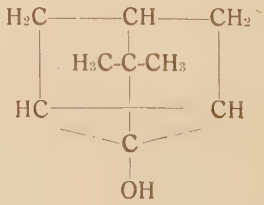
Eine Temperaturmessung war dabei nicht möglich; es hat keinen Zweck die Siedetemperatur einer Substanz zu messen, deren Menge kaum grösser ist, als der Inhalt einer Thermometerkugel, ganz abgesehen davon, dass ein Thermometer in den Hals des notwendigen kleinen Fraktionierkölbchens gar nicht hinein ging. Es wurde nun vorsichtig aus einem Oelbad destilliert. Bei einem Druck von 15 mm und einer Badtemperatur zwischen 160° und 180° destillierte eine farblose Flüssigkeit über, welche einen angenehmen Geruch verbreitete. Der im Kolben gebliebene Rückstand war dickflüssig und wurde seinerseits destilliert. Der Druck betrug 15 mm und die Temperatur musste von 260° auf 300° gesteigert werden, um alles überzutreiben. Dieses Destillat hatte nicht mehr den Estergeruch des vorigen, war dickflüssig und reagierte auf Lackmus sauer. Beide Fraktionen entfärbten Permanganatlösung sofort.

Die Analyse der ersten Fraktion ergab folgendes Resultat:

I. 0,0628 gr. Ester gaben 0,1540 gr. CO_2 u. 0,0472 gr. H_2O.
II. 0,1107 „ „ „ 0,2692 „ CO_2 u. 0,0814 „ H_2O.

Ber. für $C_7H_{10}O_2$ C = 66,63 % H = 7,99 %
gef. I. C = 66,90: II. 66,34 H I. 8,41; II. 8,23

Der Analyse nach zu schliessen, lag der erwartete Cyclopropancarbonsäure-cyclopropylester vor. Nun entsteht aber ein neues Problem. Es ist bisher nicht gelungen das Cyclopropanol darzustellen. *M. Kishner*[1]) konnte zwar das Aminocyclopropan fassen, als er aber dasselbe mit salpetriger Säure in Cyclopropanol verwandeln wollte, erhielt er an Stelle des cyclischen Alkohols den isomeren aliphatischen, d. h. Allylalalkohol. Durch geeignete Substitution lässt sich das Cyclopropanol in eine etwas beständigere Form bringen. *P. Lipp* und *C. Padberg* konnten das Apotricyclol darstellen, das gerade noch beständig genug ist, um sich handhaben zu lassen.[2])



[1]) C. 1905. I. 1703.
[2]) B. 54,1316 (1921).

Ist nun der elektrolytisch gewonnene Ester der Cyclopropyl- oder der Allylester der Cyclopropancarbonsäure? Die Antwort darauf sollte der Ätherauszug aus dem mit Pottasche alkalisierten Elektrolyten geben. Aus diesem Extrakt gewann ich geringe Mengen eines Oeles, das sich im Vacuum schon aus einem Wasserbad von 60°-100° destillieren liess. Das anfängliche helle Destillat war nach 2 Tagen merklich dickflüssiger geworden und hatte sich zudem gelb gefärbt. Wie sich später herausstellte, handelte es sich dabei nur um Spuren von elektrolytischem Ester, der sich etwas in Wasser gelöst hatte.

Für die Aufklärung der Natur des Esters blieben noch zwei Wege offen. 1. Durch Verseifen des Esters den Alkohol zu isolieren. 2. Den Cyclopropancarbonsäure-allylester synthetisch darzustellen und diesen mit dem elektrolytisch erhaltenen Produkt zu vergleichen. Ein erster Verseifungsversuch mit elektrolytischem Ester misslang, offenbar weil das Alkali zu konzentriert war. Dieser Misserfolg sprach eher zu Gunsten des wahren Cyclopropylesters, weil sich Allylester leicht verseifen lassen.

Noch ein weiterer Umstand sprach zu Gunsten des cyclischen Esters und seiner Polymerisierbarkeit, und das ist der folgende: Ich hatte von dem einmal im Vacuum destillierten Ester im *Schleiermacher*'schen[1]) Apparat einen Siedepunkt genommen, der bei 731,5 mm 170° betrug. Ich hielt diesen anfänglich für richtig. Später fand ich aber, dass einmal im Vacuum destillierter Ester, im *Schleiermacher*'schen Apparat eingeschlossen, seinen Siedepunkt allmählich nach oben verschiebt. Dies ist aus der folgenden Reihe von Bestimmungen ersichtlich.

p = 737 mm;	sofort nach Destillation	Sdp. 161°
	1 Stunde später	175°
	2 Stunden „	184°

Gleichzeitig war Dunklerfärbung und Erhöhung der Zähflüssigkeit eingetreten. Da nun einerseits der elektrolytische Ester hochsiedende Fraktionen enthält, anderseits die Analyse nach der ersten Vacuumdestillation stimmte, so sprachen diese Tatsachen alle dafür, dass eben der cyclische Ester vorlag, der sich durch die Einwirkung von Zeit und Wärme zu den hochsiedenden Produkten polymerisierte.

Ich ging nun daran, durch fortgesetzte Elektrolysen einen grösseren Posten von dem Ester zu sammeln, um ihn richtig

[1]) B. 24. 944 (1891).

ausfraktionieren zu können, unter genauer Bestimmung des Siedepunktes bei gewöhnlichem Druck. Ich suchte zuerst grössere Mengen des Kaliumsalzes zu elektrolysieren. Die Ausbeuten an Ester wuchsen aber nicht im Verhältnis der angewandten Menge. Ebenso wenig Erfolg hatte eine Serie von langdauernden Elektrolysen mit 20 %iger Lösung (2 bis 3 Stunden). Die abgeschiedene Oelmenge war zwar beträchtlich, aber das Produkt enthielt nur hochsiedende Körper. Demnach wird, bei zu langer Dauer der Elektrolyse, der Ester weiteroxydiert. Die besten Resultate erhielt ich bei Elektrolysen von 1 Stunde Dauer und bei Zusatz von 0,4 gr. freier Cyclopropancarbonsäure. Das Elektrolysenprodukt wurde wie folgt verarbeitet: Das Oel wurde in Äther aufgenommen und dann der Elektrolyt noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Das Produkt wurde bis zur Verwendung in Äther aufbewahrt. Dann wurde der Äther wegdestilliert und der Rückstand aus einem 90°-130° warmen Oelbad bei 12 mm abdestilliert. Ich wollte den allzulangen Kontakt des Esters mit den hochsiedenden Fraktionen vermeiden. Etwa die Hälfte des Rohproduktes ging zwischen 50° und 100° über. Das Destillat, welches etwas sauer war, wurde in wenig Äther aufgenommen und mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt; hierauf getrocknet, vom Äther befreit und aufs neue, diesmal aus einem Wasserbad im Vacuum destilliert. Bei 12 mm und einer Badtemperatur zwischen 60° und 80° gingen etwa zwei Drittel des Oeles bei 52°-55° über, während das letzte Drittel als dickflüssiger brauner Rückstand zurückblieb. Er wurde mit demjenigen der vorigen Destillation vereinigt. Das Destillat, welches nicht mehr sauer reagierte, entfärbte Permanganat und wurde zum dritten Mal, jetzt bei Atmosphärendruck. aus einem Oelbad destilliert. Barometerstand 727 mm, Siedepunkt 152°-154°. Rückstand klein, dickflüssig.

Analyse: 0,0915 gr. Substanz gaben 0,2231 gr. CO_2 und 0,0655 H_2O.

Ber. für $C_7H_{10}O_2$ C = 66,63 %; H = 7,99 %

Gef. C = 66,52 %; H = 8,01 %

Der übrige Ester wurde mit n - Natronlauge verseift. Das Oel löste sich beim Kochen rasch unter leichter Gelbfärbung. Da ich sehr wenig Material zur Verfügung hatte, musste ich bei der Identifizierung des Alkohols sehr vorsichtig verfahren. Von der alkalischen Lösung wurde soviel abdestilliert bis ein Tropfen des

Destillates kein Permanganat mehr entfärbte. Aus dem Destillat wurde durch Sättigen mit Pottasche der Alkohol in kleinen Tröpfchen abgeschieden und nun noch einmal ein Viertel der Flüssigkeitsmenge abdestilliert. Das neue Destillat hatte den Geruch von Allylalkohol, reizte die Schleimhäute und gab nach dem Oxydieren mit Bromwasser die Fluorescenzreaktion mit β - Naphtol[1]). Zur Wiedergewinnung der Säure wurde die alkalische Lösung mit Salzsäure stark angesäuert und wie gewohnt verarbeitet. Die zurückgewonnene Säure hatte den richtigen Siedepunkt von 135° bei 746 mm.

Es fragt sich nun, ob die hochsiedenden Rückstände, welche den weitaus grössten Teil des Elektrolysenproduktes ausmachen, Oxydationsprodukte des Cyclopropanols, oder des Allylalkohols sind, oder ob es sich etwa um polymerisierten Cyclopropylester handelt. Die bei den verschiedenen Destillationen gesammelten Rückstände wurden vereinigt und im Vacuum destilliert. Zwischen 140° und 200° ging eine gelbe, saure dickflüssige Substanz über, ohne dass das Thermometer irgendwo stehen blieb. Ich habe versucht, dieselbe durch Behandeln mit Sodalösung zu entsäuren. Das entsäuerte Produkt war aber nach einer neuen Destillation doch wieder sauer geworden. Die Analyse ergab folgendes:

0,1158 gr. Substanz gaben 0,2866 gr. CO_2 und 0,0834 gr. H_2O.

Gef. C = 67,52 %; H = 8,06 %

Dieses Resultat deckt sich mit keinem der etwa zu erwartenden Produkte, so berechnet sich für $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C=O$ (aus $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\ OH$)

C = 64,26 %; H = 7,19 % und für Acroleïn (aus Allylalkohol) dasselbe. Ich habe noch beizufügen, dass der Körper Permanganat entfärbte. In der Annahme, es könne sich doch um polymerisierten Ester handeln, wurde das Produkt mit n - Natronlauge bis zur Lösung gekocht. Aus der alkalischen Flüssigkeit extrahierte ich mit Äther eine dicke, braune, beinahe geruchlose Flüssigkeit, welche im Vacuum destilliert wurde. Das Destillat entfärbte Permanganat und reagierte auch nach Tage langem Stehen nicht sauer. Eine Siedepunktsbestimmung nach der *Schleiermacher*'schen Methode[2]) ergab bei 731 mm 240°. Analyse: 0,1520 gr. Substanz gaben

[1]) Beilst. 4. Aufl., I 437; Denigés, Bl. (4) 5,879. (1909).
[2]) B. 24. 944. (1891).

0,4098 gr. CO_2 und 0,1482 gr. H_2O. Gef. C = 73,55 %; H = 10,91 %
Die Analyse passt nicht zu dem erwarteten C_3H_6O, wohl aber zu einer Formel erhalten aus 2 C_3H_6O — H_2O = $C_6H_{10}O$.

Ber. für $C_6H_{10}O$ C = 73,47 %; H = 10,20 %.
Gef. C = 73,55 %; C = 10,91 %.

Das Tetrahydrophenol $CH_2 \langle \begin{matrix} CH = CH \\ CH_2 \quad CH_2 \end{matrix} \rangle CH.OH$ = $C_6H_{10}O$ hat einen Siedepunkt von 140°.

Die alkalische Lösung, welche nach dem Ausäthern des eben besprochenen Körpers zurückblieb, wurde in gewohnter Weise auf Säure verarbeitet. Die zurückgewonnene Säure hatte bei 730 mm einen Siedepunkt von 181°, war also Cyclopropancarbonsäure.

Darstellung des synthetischen Allylesters der Cyclopropancarbonsäure.

Um ein Vergleichsobjekt für den elektrolytischen Ester zu haben, wurde der Allylester der Cyclopropancarbonsäure synthetisch dargestellt. Mit Silbernitrat wurde aus der Lösung von cyclopropancarbonsaurem Kalium das amorphe Silbersalz gefällt, abgesaugt und unter Vermeidung von Wärme getrocknet. Da ich gerade Allylchlorid zur Hand hatte, versuchte ich die Synthese mit diesem, obwohl man gewöhnlich mit Allyljolid arbeitet.

Das staubtrockene Silbersalz wurde in einem Einschmelzrohr mit dem doppelten der berechneten Menge von Allylchlorid während 12 Stunden auf 100° erwärmt. Der Inhalt wurde nach dem Erkalten gründlich mit Äther ausgeschüttelt. Das nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Oel wurde aus einem Wasserbad im Vacuum destilliert. Bei 13 mm Druck und einer Temperatur von 57° ging der synthetische Allylester über. Etwa 50 % liessen sich so destillieren, während das übrige, dickflüssig, dunkel aber klar, im Vacuum erst bei 160° zu sieden begann, es wurde nicht weiter beachtet. Der im Vacuum destillierte Ester wurde zwecks Reinigung noch einmal bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Der Siedepunkt liegt unter 749 mm Druck

bei 154° 155°. Auch bei dieser Destillation blieb ein wenn auch geringer, dickflüssiger Rückstand, Das reine Destillat wurde analysiert.

0,2022 gr. Substanz gaben 0,4901 gr. CO_2 und 0,1516 gr. H_{20}

Ber. für $C_7H_{10}O_2$: C = 66,63%; H = 7,99%.

Gef. C = 66,12%; H = 8,39%.

Der Cyclopropancarbonsäure-allylester ist eine farblose leichtbewegliche Flüssigkeit, ziemlich stark lichtbrechend, und von angenehmen Geruch, der demjenigen des elektrolytischen Esters sehr ähnlich ist. Ob nun die dickflüssigen Rückstände dem wahren Cyclopropylester zuzuschreiben sind oder dem Allylester, lässt sich nicht entscheiden. Der wahre Cyclopropylester wird, wenn vorhanden, in der Nähe des Allylesters sieden, sich also durch Destillation nicht trennen lassen, sofern er eben nicht durch wiederholtes Destillieren in jene dickflüssigen Produkte übergeht. Dies ist aber kein Grund, jene dem Cyclopropylester zuzuschreiben, weil der synthetische Allylester ähnliche hochsiedende Rückstände gibt. Die Frage der hochsiedenden Körper musste daher unentschieden bleiben.

III. Theoretisches.

Die Elektrolyse der Cyclopropancarbonsäure hat gezeigt, dass diese cyclische Säure, wenn auch nicht die echte *Kolbe'*sche Reaktion, so doch die Esterbildung gibt. Wie ich im experimentellen Teil ausführte, zwang das Resultat der Versuche zur Annahme, dass die Reaktion nach *Hofer* und *Moest* unter Bildung von Alkohol verläuft; dieser erst verbindet sich mit vorhandener freier Säure zu dem Ester.

Ferner hat sich gezeigt, dass der Cyclopropanring zwar der Oxydation genügend Widerstand leistet, um die Bildung von Persäure zu ermöglichen, dass aber der primär entstehende Cycloalkohol so unbeständig ist, dass er sich in Allylalkohol umlagert. Nur dadurch und weil ihm durch die freie Säure Gelegenheit zur Veresterung gegeben wird, entgeht er der Weiteroxydation durch den Strom; denn es ist klar, dass sich der Alkohol in unmittelbarer Nähe der Anode bildet und also auch deren Oxydationswirkung ausgesetzt ist. Ist er nun ein guter Depolarisator,

so wird er sich sofort weiteroxydieren lassen und dadurch der Veresterung entgehen. Ist er aber ein schlechter Depolarisator, und lässt er sich durch freie Säure leicht in Ester überführen, so wird er infolge der Esterbildung vor der Oxydation bewahrt. Die Esterbildung ist also direkt abhängig von der Widerstandskraft des Alkohols gegen den elektrolytischen Sauerstoff.

Die Cyclopropancarbonsäure gehört also zu den Säuren, deren Peroxyde leicht hydrolysierbar sind, oder die bei der elektrolytischen Oxydation überhaupt nur Persäuren liefern, und die Esterbildung ist sekundärer Natur. Der Struktur der Cyclopropancarbonsäure zufolge ist die Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes ausgeschlossen, weil keine beweglichen α - Wasserstoffatome vorhanden sind. In dieser Hinsicht deckt sich ihr Verhalten mit dem der Trichloressigsäure, und auch bei dieser ist der Ester das einzige Elektrolysenprodukt.

IV. Zersetzung von Persäuren.

Die Elektrolyse der Cyclopropancarbonsäure hatte die prinzipielle Frage aufgestellt, ob die Esterbildung bei der *Kolbe*'schen Reaktion an das Vorhandensein eines Peroxydes gebunden sei, unter Annahme einer Persäure als Zwischenglied. Der Antwort auf diese Frage soll dieses Kapitel gewidmet sein.

Schon *Krummenacher*[1]) beobachtete bei der Zersetzung von Perpropionsäure, dass ein Ester entsteht, ohne jedoch seiner Herkunft nachzugehen.

Als Material für meine Untersuchungen diente mir die Perbuttersäure; zur Darstellung derselben bediente ich mich der Angaben von *J. d'Ans* und *W. Frey*[2]). (Einwirkung von Buttersäureanhydrid auf 100 %iges Hydroperoxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure).[3]) Das dazu nötige Anhydrid versuchte ich zuerst durch Einwirkung von Phosporoxychlorid auf trockenes Natriumbutyrat direkt zu erhalten. Besser arbeitet man jedoch nach der klassischen Methode über das Chlorid.

---

[1]) Diss. Basel 1918 S. 53.
[2]) B. 45; 1850 (1912).
[3]) B. 48. 1141 (1915).

Das Anhydrid wurde vor seiner Verwendung jeweilen durch Titration auf seinen Gehalt geprüft. Die Persäure selbst wurde jeweils zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bevor ihr Gehalt bestimmt wurde. Der Gehalt an Hydroperoxyd wurde durch Titration einer gewogenen Menge mit 0,1 - n. Permanganat bestimmt. Dann wurde die Lösung mit Kaliumjodid versetzt und das abgeschiedene Jod mit 0,1 - n. Thiosulfat titriert. Die Lösung wird bei beiden Titrationen sauer gehalten. *D'Ans* und *Frey* beobachteten, dass Peressigsäure verdünnte, saure Manganosalzlösungen schon in der Kälte zu Permanganat oxydiert, wenn die Reaktion durch kleine Mengen von Permanganat eingeleitet wird. Dies tut auch die Perbuttersäure. Wenn man nämlich bei der Bestimmung des Hydroperoxydgehaltes bis zur schwachen Rosafärbung titriert, so hält sich diese Färbung meistens keine 10 Sekunden, um sich dann plötzlich sehr rasch zu verdunkeln. Deshalb muss man schnell, bevor dies eintritt, festes Kaliumjodid in die Lösung geben.

Die Zersetzung der Persäure wurde zunächst in einer Stahlbombe[1]) vorgenommen; um über den Verlauf einigermassen orientiert zu sein, wurde das entstandene Kohlendioxyd gemessen.

Versuch I. Zersetzt 2,4500 gr. Persäure; Gehalt 42,80 %.
Entsprechend 1,0486 gr. von 100 %.

Die Gase treten aus der Bombe durch ein Chlorcalciumrohr in einen Kaliapparat, der durch ein zweites Chlorcalciumrohr mit der Atmosphäre in Verbindung steht.

Theoretische Kohlendioxydmenge aus 1,0486 gr. Persäure 0,4433 gr.. Der Versuch ergab 0,6552 gr.

Schon bei dieser Konzentration ist die Explosion so heftig, dass offenbar auch die verdünnende Buttersäure in Mitleidenschaft gezogen wird. Der Bombeninhalt riecht unangenehm, ist schwarzbraun und dickflüssig. Es liess sich daraus kein synthetisches Produkt isolieren.

Versuch II. Der erste Versuch ergab weder Alkohol noch Ester. Dies führte dazu, die Zersetzungsgase eingehender zu untersuchen. Es musste sich darin notwendigerweise Propylen vorfinden. Bei dem nun folgenden Versuch wurden daher die Gase nach der *Hempel*'schen Methode analysiert. Die Persäure wurde in einem

[1]) Diss. Krummenacher S. 45.

Reagensglas in die Bombe gebracht. Die Zersetzung wurde durch Einbringen der Bombe in ein Oelbad von 150° eingeleitet. Die Explosion ist deutlich wahrnehmbar und hört sich an wie das Schlagen von Luftblasen in einer Wasserleitung. Von dem gebildeten Gas wurde nur ein Teil auf seine Zusammensetzung geprüft; im Rest wurde nur das Kohlendioxyd und das Propylen absorbiert.

Angewandt 6,4536 gr. 41,72 %ige Persäure, das sind 2,6923 gr. zu 100 %. Zusammensetzung des Gases.

Analysiert 395,0, cm³, davon	Kohlendioxyd	125,8 cm³	= 31,85 %
	Propylen	31,8 „	= 8,05 %
	Sauerstoff	8,4 „	= 2,13 %
	Kohlenoxyd	73,4 „	= 18,58 %
	Rest (Kohlenwasserstoffe)	160,4 „	= 40,61 %
			101,22 %

Im Ganzen waren entwickelt worden: 2563 cm³ Gas, davon 808 cm³ Kohlendioxyd, 203 cm³ Propylen.

6,4536 gr. Persäure von 41,72 % enthalten 2,6923 gr. zu 100 %

Diese liefern theoretisch 1,1383 gr. Kohlendioxyd

Gefunden wurde 1,6962 gr. (Litergewicht 1,9768)

Die Kohlenwasserstoffe wurden in einer Explosionspipette mit Sauerstoff verbrannt. Aus dem Durchschnitt von 3 einwandfreien Explosionen ergab sich, dass 1 Vol. des Gases 2 Vol. Sauerstoff verbrauchte und 1 Vol. Kohlendioxyd lieferte.

Zur Analyse	15,0 cm³
Kontraktion	30,5 cm³
Kohlendioxyd	14,8 cm³
O verbraucht	30,6 cm³.

Es war also nur Methan entstanden. Dies überraschte mich nicht mehr, nachdem ich die Bombe geöffnet hatte. Der Inhalt war schwarz und trocken. Das Reagensglas war vollständig zertrümmert worden; ja sogar der inwendige Zinnbelag war aufgerauht worden. *J. d'Ans* und *W. Frey*[1]) sagen von der Perbuttersäure: „Sie verpufft noch schwächer als die Perpropionsäure, wobei teilweise Verkohlung eintritt". Also schon beim Erwärmen von geringen Mengen tritt Verkohlung auf. Dies musste in vermehrtem Masse bei der heftigen Explosion eintreten, unter völliger Zersplitterung des Moleküls. Anders lässt sich die

[1]) B. 45. (1912) 1851.

Bildung von solchen Mengen von Methan gar nicht erklären. Ferner scheint der Verlauf der Zersetzung nicht nur von der Konzentration, sondern in höherem Masse von der angewandten Menge abhängig zu sein. Unter diesen Umständen ist natürlich die Bildung von synthetischen Produkten (Alkohol, Ester) nicht möglich. Der Leitgedanke bei diesen Explosionen war aber, mich den Verhältnissen bei der Elektrolyse*) möglichst zu nähern, das heisst, die Heftigkeit der Explosion soviel als möglich herabzusetzen. Ich verdünnte daher bei den folgenden Versuchen die Persäure vor der Zersetzung, und zwar mit Buttersäure. Diese war natürlich das gegebene Verdünnungsmittel, weil dadurch dem aus der Persäure nascierenden Alkohol die Möglichkeit gegeben war, sich zu verestern. Von diesem Gedanken ausgehend wurde der dritte Versuch unternommen.

Versuch III. Angewandt 4,6393 gr. Persäure; Gehalt 46,88 %. Vor der Zersetzung wird sie mit dem gleichen Volumen Buttersäure verdünnt, so dass der Gehalt an Persäure noch ca. 23 % betrug. Die Zersetzung verläuft ohne hörbare Explosion.

Analyse des Gases.

Totalgas 750 cm^3, davon sind 524,5 gr. Kohlendioxyd — 69,93 %
13,2 cm^3 Propylen = 1,76 %
22,6 „ Sauerstoff = 3,02 %
43,0 „ Kohlenoxyd = 5,73 %
144,1 cm^3 Kohlenwasserstoff = 19,21 %
99,65 %

4,6393 gr. Persäure 46,88 % enthalten 2,1254 gr. Persäure von 100 %. Daraus theoretische Menge Kohlendioxyd 0,9195 gr.
Gefunden (Litergew. 1,9768) 1,0368 gr.

Die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff gab folgende Werte:

Zur Analyse = 13,5 cm^3
Kontraktion = 35,5 „
CO_2 = 30,5 „
O verbraucht = 52,5 „

daraus ergeben sich durch Anwendung der Bunsen'schen Gleichungen

Methan = 2,6 = 19,26 %
Äthan = 4,8 = 35,56 %
Propan = 6,1 = 45,18 %
100,00 %

*) Bei der Elektrolyse tritt die Zersetzung sozusagen Molekel für Molekel nach Massgabe der Bildung des Perkörpers ein.

Gesamtresultat	Kohlendioxyd	= 69,93 %	
	Propylen	= 1,76 %	
	Sauerstoff	= 3,02 %	
	Kohlenoxyd	= 5,73 %	
	Propan	= 8,68 %	19,21 %
	Äthan	= 6,83 %	
	Methan	= 3,70 %	
		99,65 %	

Wie schon aus der Gasanalyse ersichtlich, ist die Zerstörung lange nicht mehr so gross. Der Kohlendioxydgehalt ist grösser, während der Gehalt an Kohlenoxyd und an Kohlenwasserstoffen bedeutend gesunken ist. Namentlich ist aber der Gehalt an Propylen zurückgegangen; das verlangte das Vorhandensein von Propylalkohol in irgend einer Form. Der Inhalt der Bombe war leicht braun gefärbt, und bei der Zersetzung teilweise aus dem Reagensglas geschleudert worden. Neben dem unangenehmen Zersetzungsgeruch liess sich deutlich der nach Ester wahrnehmen. Der ganze Inhalt wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherauszug zwecks Entfernung der überschüssigen Buttersäure mit Kaliumkarbonatlösnng geschüttelt, getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers der Vacuumdestillation unterworfen. Die zwischen 25°-35° übergehende Fraktion riecht deutlich nach Ester. Dieselbe nochmals bei Atmosphärendruck destilliert, siedete bei 142°-144°. Buttersäurepropylester siedet bei 142,7°.

Elementaranalyse:

I. 0,1112 gr. Substanz gaben 0,2632 gr. CO_2 und 0,1073 gr. H_2O.
II. 0,2105 „ „ „ 0,4985 „ CO_2 „ 0,2062 „ H_2O.

Ber. für $C_7H_{14}O_2$: C = 64,57 %; H = 10,84 %
Gef. C = I. 64,57 %; II. 64,61 %; H = I. 10,85 %; II. 10,96 %.

Damit ist die Annahme, die Esterbildung bei der *Kolbe*'schen Reaktion gehe über die Persäure und den Alkohol bewiesen.

Alkohol konnte aus dem Bombeninhalt nicht isoliert werden. Der Teil der sich nicht mit Säure verbindet, geht eben durch Wasserabspaltung in Propylen über. Dieses wurde bei allen Gasanalysen in einer Bromwasserpipette absorbiert. Um die Konzentration des Bromwassers konstant zu halten, befand sich im Verbindungsrohr zwischen den Kugeln der Pipette ca. $^1/_2$ cm^3 flüssiges Brom. Dieser Tropfen färbte sich immer heller, bis er

nur noch leicht gelb gefärbt war. Dann wurde der Inhalt der Pipette mit Natronlauge geschüttelt, um das noch vorhandene Brom zu binden, Nun wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei das Propylenbromid mit den ersten zehn Kubikzentimetern aufgefangen wurde. In einem Miniaturscheidetrichter (Ich verwendete dazu eine Kugelhahnpipette) wurde das Bromid von der Hauptmenge des Wassers getrennt, und nach dem völligen Trocknen in den *Schleiermacher*'schen Apparat gebracht. Die Siedepunktsbestimmung ergab 140°. Propylenbromid siedet bei 141.6°.

Wollte man statt Ester oder Propylen den Propylalkohol isolieren, so müsste man eine 100%ige Persäure (nicht durch Buttersäure verdünnte) mit Wasser auf einen niedrigeren Gehalt verdünnen und dann erst zersetzen.

Der hohe Gehalt der Explosionsgase an Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen und das zuviel entwickelte Kohlendioxyd zeigen, dass die Reaktion nicht ausschliesslich in dem gewünschten Sinne verläuft. Statt nun die Persäure noch weiter zu verdünnen, suchte ich die Zersetzung auf einen längeren Zeitraum auszudehnen, als dies in der Bombe geschehen kann.

Die langsame Zersetzung der Perbuttersäure im Glasgefäss,

wurde mit nachfolgend beschriebener Anordnung ausgeführt. Ein Fraktionierkölbchen von ca. 30 cm^3 Inhalt wird so schräg eingespannt, dass das mit Kühlmantel versehene Gasentbindungsrohr als Rückflusskühler dienen kann. Nach erfolgter Beschickung mit Persäure wird das Kölbchen auf folgende Art, ohne Anwendung organischer Verschlussmittel, verschlossen. Ein Glasrohr, etwas länger als der Kolbenhals, wird nach unten dünn (nicht kapillar) ausgezogen und mit Hilfe von Asbestpapier und Wasserglas im Kolbenhals festgekittet. Das ausgezogene Ende darf nicht in die Flüssigkeit tauchen, weil dieselbe nach dem nun folgenden Zuschmelzen des oberen Endes in dem Rohr hochsteigen würde. Nach beendigter Zersetzung wird dieses obere Ende abgebrochen, und die Apparatur mit Luft ausgewaschen. Bei einem ersten Versuch erwies sich die Kühlung als nicht ganz genügend, da der vorgeschaltete Kaliapparat nach Persäure roch. Dagegen traf ich noch die folgende Anordnung: Nach dem Rückflusskühler passieren die Gase eine mit Eis-Kochsalz gekühlte Vorlage, bestehend aus einem Reagens-

glas mit weitem Zuführungsrohr, das bis an den Boden reicht. Durch das weite Rohr erreicht man ein langsameres Strömen und zwingt die Gase dicht an den gekühlten Wänden entlang zu streichen, bevor sie die Vorlage durch ein seitliches Ansatzrohr verlassen. Nun folgt ein Chlorcalciumrohr und nacheinander 3 Kaliapparate, die nach aussen wieder durch ein Chlorcalciumrohr geschützt sind.

Bei der Zersetzung wird ganz vorsichtig mit einem Mikroflämmchen erwärmt, welches man wegnimmt, sobald die Gasentwicklung schneller wird. Ferner muss man besonders darauf achten, dass die Glaswände über der Flüssigkeit nicht zu heiss werden. An ihnen beginnt leicht eins stürmische Zersetzung, die sich, einmal im Gange, durch keine Kühlung mehr aufhalten lässt. Im Verlauf einer halben Stunde ist die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, die Kohlendioxydabspaltung erfolgt nur noch schwach. Man lässt schwach sieden, bis dies ohne Schäumen geschieht. Dann bricht man das Verschlussrohr oben ab, und saugt während $^3/_4$ Stunden Luft durch die Apparate.
Bei dieser Arbeitsweise wird die Persäure nicht vollstängig zersetzt, wie in der Stahlbombe. Man muss daher nach jedem Versuch, den Inhalt des Kölbchens, sowie der gekülten Vorlage, einer Persäurebestimmung unterziehen.

Versuch IV. 4,0434 gr. Persäure 43,56 % wurden zersetzt. Derselben war bei der Darstellung 20 % konz. Schwefelsäure (bezogen auf Anhydrid + Perhydrol) zugesetzt worden.

Die Kohlendioxydabspaltung findet regelmässig statt. Die Flüssigkeit trennt sich bald in zwei, im Lichtbrechungsvermögen kaum verschiedene Schichten; die Gasblasen steigen aus der untern Schicht auf. Bei vorsichtigem Arbeiten bleibt der Kolbeninhalt vollständig klar und farblos. Bei diesem Versuch wurden die in den Kaliapparaten nicht absorbierten Gase in einem Gasometer aufgefangen. Die Untersuchung ergab, dass es sich nur um verdrängte Luft handelte.

Nach Schluss der Reaktion wird der Kolbeninhalt in ein Becherglas mit saurer Kaliumjodidlösung gegossen und Kolben, sowie Vorlage mit Kaliumjodidlösung ausgespült. Beim Eingiessen in die Jodidlösung scheidet sich der Ester ab und gibt sich durch seinen Geruch zu erkennen. Nachdem das Jod wegtitriert ist,

wird der Ester von der übrigen Flüssigkeit getrennt und vor der Weiterbehandlung durch Schütteln mit Pottaschelösung von der gelösten Buttersäure befreit, und mit wenig Chlorcalcium getrocknet.

Angewandt 4,0434 gr. Persäure 43,56 %

Diese enthalten 1,7611 gr. Persäure 100 %. Die Titration nach dem Versuch gab 0,5780 „ zurück

also zersetzt 1,1831 gr. Kaliapparat I 0,2907 gr. Zuhnahme
Ester 0,1651 „ „ II 0,0069 „ „
0,2976 gr.

Der dritte Kaliapparat wurde zur Sicherheit immer mitgewogen, obwohl seine Gewichtsveränderung stets innerhalb der Fehlergrenze blieb. Den 1,1831 gr. Persäure entspricht eine theoretische Menge von 0,5002 gr. CO_2.

Gefunden wurden 0,2976 gr., das sind 59 % der Theorie. Ebenso berechnet sich aus 1,1831 gr. Persäure eine theoretische Menge von 1,4793 gr. Ester; gefunden sind 0,1651 gr. — 11 %

Ich suchte nun die Esterausbeuten durch vermehrten Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zu verbessern; dadurch wird aber die Persäure gegen Erwärmung so empfindlich, dass es mir nur einmal gelang, eine mit 40 % Schwefelsäure versetzte Persäure langsam zu zersetzen.

Versuch V. 3,6265 gr. Persäure 55,58 % wurden mit Schwefelsäure auf ca. 40 % verdünnt, sodass die Lösung mit der, bei der Darstellung zugesetzten Schwefelsäure etwa 40 % davon enthielt. Die zur Veresterung nötige Buttersäure steckt von der Darstellung her ebenfalls schon darin. (1 Mol. auf 1 Mol. Persäure).

Zunahme Kaliapparat I 0,6820 gr.
„ „ II 0,0030 „
0,6850 gr. CO_2; Ester 1,1477 gr.

3,6265 gr. Persäure 55,58 % enthalten 2,0156 gr. 100 %
Die Titration nach dem Versuch gibt 0,6873 „ zurück
1,3283 gr. sind also zersetzt worden. Diesen entspricht eine theoretische Kohlendioxydmenge von 0,5616 gr. Gefunden wurden 0,6850 gr.; das sind 122 % der Theorie. Ebenso ergibt sich eine theoretische Menge von Ester 1,6610 gr. Gefunden wurden 1,1477 gr; das sind 69 % der Theorie.

Da der Ester bei diesen Versuchen schon rein entsteht. verzichtete ich auf eine Reinigung durch Vacuumdestillation. Er wurde bei Atmosphärendruck destilliert. Der Siedepunkt lag richtig bei 143°.

Elementaranalyse.

0,1053 gr. Substanz gaben 0,2493 gr. CO_2 und 0,1031 gr. H_2O.

Gef. C = 64,59%; H = 10,96%.

Ber. für $C_7H_{14}O_2$ C = 64,33%; H = 10,84%.

Die relativ gute Esterausbeute liess es wünschenswert erscheinen nun einen ähnlichen Versuch mit Cyclopropancarbonsäure zu wagen. Zur Darstellung der Persäure benötigte ich das Anhydrid. Ich versuchte dessen Darstellung analog derjenigen des Crotonsäureanhydrids von *Clover* und *Richmond*[1]). Das Resultat war befriedigend, 5 gr. Säure wurden mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, und dann aus einem Wasserbad im Vacuum destilliert. Das überschüssige Essigsäureanhydrid geht bei 42°-45° (12 mm) über, eine kleine Fraktion bei 70°-74° (gemischtes Anhydrid?).

Das Cyclopropancarbonsäureanhydrid ging aus einem Ölbad bei 110°-120° über. Bei nochmaliger Destillation siedete es bei 114° unter 12 mm.

Analyse.

I. 0,1487 gr. Substanz gaben 0,3362 gr. CO_2 und 0,889 gr. H_2O.

II. 0,1518 „ „ „ 0,3439 „ CO_2 „ 0,889 „ H_2O.

Gef. C = I. 61,68%; II. 61,80%; H = 6,69%; II. 6,68%.

Ber. für $C_8H_{10}O_3$ C = 62,31%; H = 6,54%

„ „ $C_4H_6O_2$ C = 55,79%; H = 7,05%

Das Cyclopropancarbonsäureanhydrid ist eine Wasserhelle Flüssigkeit, ziemlich stark lichtbrechend. Der Geruch ist nicht typisch und lässt sich von dem des Buttersäureanhydrides kaum unterscheiden. Es löst sich bedeutend schneller in Wasser als jenes. In einem Kohlendioxydschnee-Äthergemisch erstarrte es zu Kristallnadeln.

Die Percyclopropansäure wurde genau gleich dargestellt wie die Perbuttersäure. Die Persäurelösung erstarrte im Kohlendioydschnee zu einem fadenziehenden glasigen Teig, der sich trotz eifrigem Kratzen mit einem Glasstab nicht kristallisieren liess. Eigenschaften gleich wie bei der Perbuttersäure.

[1]) Am. Chem. Journ. 29. 179. (1903).

Die nachfolgende Analysenreihe gibt einigen Aufschluss über die Beständigkeit der Percylopropancarbonsäure.

Stunden nach der Darstellung		Gehalt an H_2O_2	Persäure
Im Eisschrank	½	12,4 %	68,86 %
	14	10,0 %	61,97 %
Bei Zimmertemp.	21	9,9 %	45,34 %

Die zuletzt analysierte 45 % Persäure wurde mit Cyclopropancarbonsäure und Schwefelsäure auf ca. 35 % verdünnt und in derselben Apparatur wie die Perbuttersäure zersetzt. Die Zersetzung verläuft nicht so regelmässig wie bei der Perbuttersäure; es tritt oft starkes Aufschäumen ein, jedoch bleibt die Flüssigkeit hell und klar.

Angewandt 1,5546 gr. Persäure 49,34 %; das sind 0,7049 gr. 100 %

Nach der Reaktion sind 0,0749 „ unzers.

Zersetzt 0,6300 gr.

Diese müssten geben 0,1711 gr. Kohlendioxyd; gefunden wurden 0,1354 gr.; das sind 79 % der Theorie.

Beim Zerstören der unzersetzten Persäure mit Kaliumjodid scheidet sich der Ester ab, und machte sich durch seinen typischen Geruch bemerkbar. Die Ausbeute war jedoch so klein, dass an eine Elementaranalyse nicht zu denken war. Ich musste mich mit einer Siedepunktsbestimmung nach der *Schleiermacher'* schen Methode begnügen. Diese ergab bei 741 mm Druck 171°, kann aber nach dem auf Seite 14 ausgeführten nicht als Beweis gelten. Die Übereinstimmung mit den früher gefundenen 170° beruht auf Zufall und ist darauf zurückzuführen, dass in beiden Fällen gleich viel Zeit verstrich vom Moment der Darstellung bis zur Ausführung der Siedepunktsbestimmung.

Diskussion der vorhergehenden Versuche.

Die explosive Zersetzung von Persäure im geschlossenen Gefäss ist für die Gewinnung synthetischer Produkte unzweckmässig. Es findet vielmehr ein Abbau des Moleküls statt und zwar wird auch die verdünnende Buttersäure mit zersetzt. Die momentane grosse Temperatursteigerung und der gleichzeitig entstehende hohe Druck bewirken einen regelrechten Crackingprozess. Versuch

I hinterliess einen dickflüssigen Rückstand, der keinen niedrig siedenden Bestandteil enthielt. Versuch II, der in der Konzentration der Persäure kaum verschieden war, aber fast die dreifache Menge enthielt, hinterliess gar keinen flüssigen Rückstand, dagegen hatte sich Kohle abgeschieden; 40% des Gases sind Methan. Daraus erhellt, dass der Verlauf der Zersetzung nicht so sehr von der Konzentration (Versuch III mit nur 23% Persäure gibt doch noch 20% Kohlenwasserstoffe) abhängt, sondern viel mehr von den beteiligten Mengen.

Dagegen zeigen die Versuche im Glasgefäss, dass bei langsamer Zersetzung, unter Vermeidung von hoher Temperatur und Überdruck die Reaktion viel leichter nur in einer Richtung zu lenken ist. Der Zusatz von Schwefelsäure zum Reaktionsgemisch soll die Wasserabspaltung erleichtern und darin die Anode ersetzen.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Für die Überführung des γ-Chlorbutyronitriles in das Cyclopropancarbonsäurenitril wurde eine praktische Methode ausgearbeitet und beschrieben.
2. Das Kaliumsalz der Cyclopropancarbonsäure wurde dargestellt.
3. Mit Hilfe von Essigsäureanhydrid wurde das Anhydrid der Cyclopropancarbonsäure dargestellt.
4. Aus dem Anhydrid lässt sich, bei Gegenwart von Schwefelsäure, mit 100%igem Hydroperoxyd die Percyclopropancarbonsäure darstellen.
5. Die Cyclopropancarbonsäure gibt bei der Elektrolyse die *Hofer-Moest*'sche Reaktion. Das primär entstehende Cyclopropanol lagert sich jedoch in Allylalkohol um, der sich mit freier Säure zu Ester verbindet.
6. Sie gehört also zu den Säuren, deren Peroxyde leicht hydrolysierbar sind, oder die überhaupt nur Persäuren geben, und sie gibt daher die Zerfallsprodukte der Persäure. Die Esterbildung ist secundärer Natur.
7. Bei geeigneter Arbeitsweise geben Perbuttersäure und auch Percyclopropancarbonsäure, bei Gegenwart freier Säure, die entsprechenden Ester unter ausschliesslicher Abspaltung von

Kohlendioxyd. Dadurch ist erwiesen, dass der bei der *Kolbe*'schen Reaktion entstehende Ester durch die wasserabspaltende Wirkung der Anode aus Alkohol und freier Säure entsteht.

8. Der Verlauf der explosiven Zersetzung einer Persäure ist neben der Konzentration wesentlich von den beteiligten Mengen abhängig. Bei der Zersetzung grösserer Mengen von nur 50%iger Perbuttersäure wird die Bildung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff in den Hintergrund gedrängt. Es tritt eine Zersplitterung des Moleküls, unter Verkohlung, ein. Die Hauptprodukte sind Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Methan.

9. Allgemein kann gesagt werden, dass bei der *Kolbe*'schen Reaktion nur die Kohlenwasserstoffbildung an das Vorhandensein von Peroxyd gebunden ist, während alle übrigen Produkte (Alkohol, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Ester) als primäre oder secundäre Zerfallsprodukte einer Persäure anzusehen sind.

VITA.

Ich, *Hans Reeb,* Bürger von Basel, wurde geboren am 11. April 1898 in Rothenturm (Schwyz) als Sohn des *Georges Reeb,* Kaufmann von Colmar, und seiner Gattin *Lina,* geborene *Mottaz.*

Im selben Jahre siedelten meine Eltern nach Basel über. Ich besuchte die hiesige Primarschule, die untere und die obere Realschule, wo ich im Herbst 1916 das Maturitätszeugnis erhielt. Seither widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel. Im Juli 1918 bestand ich das anorganische, sowie das physikalisch-chemische Vorexamen, und im Frühjahr 1920 das organische Vorexamen. Seit dem Sommersemester 1920 arbeitete ich die vorliegende Dissertation aus, welche im Oktober 1922 zum Abschluss kam.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor *Fr. Fichter,* auf dessen Anregung diese Arbeit entstand, meinen wärmsten Dank auszusprechen für die vielen theoretischen und praktischen Winke die er mir zu teil werden liess.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:
A. L. Bernoulli, E. Faust, Fr. Fichter, A. Hagenbach, M. Knapp, A. Kreis, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, H. Veillon, H. Zickendraht.
Allen diesen Herren sei für Ihre Bemühungen bestens gedankt.